

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE
en sa qualité d'office élu

Date d'expédition 25 janvier 2001 (25.01.01)	
Demande internationale no: PCT/FR00/01939	Référence du dossier du déposant ou du mandataire: FOH-AM1505
Date du dépôt international: 06 juillet 2000 (06.07.00)	Date de priorité: 15 juillet 1999 (15.07.99)
Déposant: BERTIN, Denis etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:

☒ dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

07 septembre 2000 (07.09.00)

☐ dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

☐ n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur: (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: J. Zahra no de téléphone: (41-22) 338.83.38
--	---

Translation
10/03/201

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference FOH-AM1505	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/01939	International filing date (<i>day/month/year</i>) 06 July 2000 (06.07.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 15 July 1999 (15.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 29/04		
Applicant ATOFINA		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet. <input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT). These annexes consist of a total of _____ sheets.
3. This report contains indications relating to the following items: I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 07 September 2000 (07.09.00)	Date of completion of this report 04 October 2001 (04.10.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/01939

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*);

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1-12, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

☒ the claims, Nos. 1-14, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/01939

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims		YES
	Claims	1-14	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-14	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-14	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

- ✓D1: DATABASE CHEMABS [on-line] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN Database Accession No 125:35502 HCA XP002149894 & JP 08 059911 A (KURARAY CO, JAPAN) 5 March 1996 (1996-03-05)
- ✓D2: EP-A-0 440 557 (ATOCHEM ELF SA) 7 August 1991 (1991-08-07)
- ✓D3: EP-A-0 440 559 (ATOCHEM ELF SA) 7 August 1991 (1991-08-07) (cited in the application)
- ✓D4: EP-A-0 483 696 (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND) 6 May 1992 (1992-05-06)
- ✓D5: WO 96 10053 A (MINNESOTA MINING & MFG) 4 April 1996 (1996-04-04)

Novelty and inventive step (PCT Article 33(2) and 33(3))

(a) Examples 1-3 and 5-6 of D3 describe compositions

containing:

60-95% of EVOH (E)

- 5-40% of polypropylene (P) and of compatibiliser (G).

The proportions of P and G are such that P/G is between 1 and 5.

The ratio of the MFI of EVOH to the MFI of polypropylene (M2/M1) is greater than 5.

Furthermore, Example 7 of D2 is a composition containing

- 85% of EVOH (E)
- 15% of polypropylene (P) and of compatibiliser (G)

The proportions of P and G are such that P/G is 2.

The ratio of the MFI of EVOH to the MFI of polypropylene is 5.

The composition of D2 further contains a hydrotalcite but this is not excluded from Claim 1 of the present application.

It follows that the subject matter of Claim 1 is not novel (PCT Article 33(2)).

(b) - The dependent claims are likewise anticipated by D2 and/or D3. The same is true of Claims 12-14 (see D3, page 5, line 9 and Claim 3).

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/01939

- (c) The other documents cited in the search report are considered to be less relevant for the moment.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/01939

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

In Claim 1, the meaning of the abbreviation EVOH and the conditions for measuring the MFI have not specified been (PCT Article 6).

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

REC'D 08 OCT 2001

WIPO PCT



Référence du dossier du déposant ou du mandataire FOH-AM1505	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/01939	Date du dépôt international (jour/mois/année) 06/07/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 15/07/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08L29/04		
Déposant ATOFINA		

- Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
- Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - ☐ Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

- Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I ☒ Base du rapport
- II ☐ Priorité
- III ☐ Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV ☐ Absence d'unité de l'invention
- V ☒ Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI ☐ Certains documents cités
- VII ☐ Irrégularités dans la demande internationale
- VIII ☒ Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 07/09/2000	Date d'achèvement du présent rapport 04.10.2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Wirth, M N° de téléphone +49 89 2399 8595 

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01939

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-12 version initiale

Revendications, N°:

1-14 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
 - ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
 - ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).
3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :
- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
 - ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
 - ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
 - ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
 - ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01939

5. ☐ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-14
Activité inventive	Oui : Revendications	
	Non : Revendications	1-14
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications	1-14
	Non : Revendications	

- 2. Citations et explications**
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

- D1: DATABASE CHEMABS [en ligne] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN Database accession no. 125:35502 HCA XP002149894 & JP 08 059911 A (KURARAY CO, JAPAN) 5 mars 1996 (1996-03-05).
- D2: EP-A-0 440 557 (ATOCHEM ELF SA) 7 août 1991 (1991-08-07)
- D3: EP-A-0 440 559 (ATOCHEM ELF SA) 7 août 1991 (1991-08-07) cité dans la demande
- D4: EP-A-0 483 696 (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND) 6 mai 1992 (1992-05-06)
- D5: WO 96 10053 A (MINNESOTA MINING & MFG) 4 avril 1996 (1996-04-04)

1. Nouveauté et activité inventive (Art. 33(2) et (3) PCT).

a) Les exemples 1-3, 5-6 de D3 décrivent des compositions comprenant:

- 60-95% d'EVOH (E)
- 5-40% de polypropylène (P) et de compatibilisant (G).

Les proportions de P et G sont telles que P/G est entre 1 et 5.

Le rapport du MFI de l'EVOH au MFI du polypropylène (M2/M1) est plus grand que 5.

D'autre part, l'exemple 7 de D2 est une composition comprenant

- 85 % d'EVOH (E)
- 15% de polypropylène (P) et de compatibilisant (G).

Les proportions de P et G sont telles que P/G est 2.

Le rapport du MFI de l'EVOH au MFI du polypropylène est 5.

La composition de D2 contient en outre un hydrotalcite mais ceci n'est pas exclus de la revendication 1 de la présente demande.

L'objet de la présente revendication 1 n'est donc pas nouveau (Art 33(2) PCT).

b) Les revendications dépendantes sont également anticipées par D2 et/ou D3.
Il en est de même des revendications 12-14 (voir D3, p 5, l 9 et revendication 3).

c) Pour le moment, les autres documents cités dans le rapport de recherche sont considérés moins pertinents.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

Dans la revendication 1, la signification de l'abréviation EVOH et les conditions de mesure des MFI ne sont pas précisées (Art 6 PCT).

COMPOSITIONS A BASE D'UN COPOLYMÈRE DE L'ÉTHYLÈNE ET DE L'ALCOOL VINYLIQUE ET DE POLYPROPYLENE

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des compositions à base d'un copolymère de l'éthylène et de l'alcool vinylique (EVOH) et de polypropylène. Les copolymères EVOH sont barrière à de nombreux gaz et en particulier à l'oxygène. De nombreux emballages alimentaires comprennent une couche
10 constituée d'un film EVOH. Les compositions à base d'EVOH et de polyoléfine et riches en EVOH ont aussi de bonnes propriétés barrière. Les compositions de l'invention sont utiles pour faire des films barrière dans les emballages alimentaires.

15 [Le problème technique]

Les copolymères EVOH en général ont diverses excellentes propriétés telles qu'une propriété d'imperméabilité à l'oxygène, une résistance mécanique, etc..., et trouvent, en tant que tels, une application dans de nombreuses
20 utilisations comme films, feuilles, matériaux pour récipients, fibres textiles, etc. Cependant, ce copolymère donne naissance à une variation de l'épaisseur du produit dans le procédé de moulage pour la fabrication d'un film ou d'une feuille. avec une baisse consécutive de l'aptitude à la commercialisation du produit et, à cause du défaut d'étirabilité et de flexibilité, donne naissance à un tirage non
25 uniforme au cours de l'emboutissage profond et d'autres procédés faisant intervenir une force d'étirement, ou des trous d'aiguille au cours de l'utilisation du produit, imposant ainsi de sérieuses limitations à son application comme matière première d'emballage. On peut ajouter des polyoléfines dans l'EVOH, les mélanges obtenus sont plus souples et se transforment mieux. Cependant
30 on ne sait pas en ajouter plus de 20% en gardant les propriétés barrière.

La barrière à l'oxygène des copolymères EVOH est fortement diminuée quand l'humidité relative (RH) augmente par contre les mélanges d'EVOH et de

polyoléfine sont moins sensibles à l'humidité relative, c'est une autre raison pour ajouter des polyoléfines dans l'EVOH.

Une autre raison pour ajouter des polyoléfines dans l'EVOH est que les polyoléfines sont en général beaucoup moins chères que l'EVOH.

- 5 Un but de la présente invention est de préparer des compositions à base d'EVOH et contenant le plus possible de polypropylène tout en gardant de bonnes propriétés barrière.

[L'art antérieur]

10

Le brevet EP 418 129 décrit des mélanges à base d'EVOH comprenant 9,5 à 14,25 % de polypropylène et 5 % de compatibilisant. Ces mélanges se transforment facilement, les films obtenus sont utilisés dans des emballages.

- 15 Le brevet EP 441 662 décrit les mêmes mélanges mais montre que les films obtenus à partir de ces mélanges résistent mieux à l'eau chaude et à la vapeur que les films d'EVOH pur, c'est à dire que les emballages comprenant ces films résistent à la stérilisation. Cet avantage est important pour les emballages alimentaires. Dans ces deux brevets le rapport du MFI de l'EVOH au MFI du polypropylène est égal à 3, les MFI sont mesurés à 230°C sous une
20 charge de 2,16 kg. La demanderesse a essayé d'augmenter la proportion de polypropylène dans le mélange mais n'a pas pu le transformer en film.

- 25 Le brevet EP 440 559 décrit des mélanges d'EVOH, de polyoléfine et de compatibilisant. Dans l'exemple comparatif 4 il est montré un mélange (en poids) de 60 % d'EVOH, de 35 % de polypropylène et de 5 % de compatibilisant, c'est à dire que le rapport de la quantité de polypropylène à celle de compatibilisant est égal à 7. Le film obtenu n'est pas barrière à l'oxygène.

- 30 Le brevet EP 444 977 décrit des mélanges d'EVOH, de polyoléfine et de compatibilisant. Dans l'exemple comparatif 4 il est montré un mélange (en poids) de 55 % d'EVOH, de 20 % de polypropylène et de 25 % de compatibilisant, c'est à dire que le rapport de la quantité de polypropylène à celle de compatibilisant est égal à 0,8. Le film obtenu n'est pas barrière à

l'oxygène. De plus dans ce mélange le rapport du MFI de l'EVOH au MFI du polypropylène est égal à 0,29.

La demanderesse a maintenant trouvé qu'en choisissant le rapport du MFI de l'EVOH à celui du polypropylène au delà de 5 et en choisissant la proportion du compatibilisant et du polypropylène telle que le rapport de la quantité de polypropylène à celle de compatibilisant est comprise entre 1 et 5 on obtenait des mélanges d'EVOH, de polypropylène et de compatibilisant pouvant contenir jusqu'à 45 % de polypropylène. De plus ces mélanges sont facilement transformables et sont de bonnes barrières à l'oxygène. D'autres avantages apparaitront au cours du texte.

[Brève description de l'invention]

La présente invention concerne une composition comprenant (en poids) :

- 55 à 99,5 parties de copolymère EVOH,
- 0,5 à 45 parties de polypropylène (A) et de compatibilisant (B), les proportions de (A) et (B) étant telles que $(A) / (B)$ est compris entre 1 et 5,
- le rapport du MFI de l'EVOH au MFI du polypropylène est plus grand que 5, "MFI" désignant l'indice de fluidité à l'état fondu.

[Description détaillée de l'invention]

Le copolymère EVOH est aussi appelé copolymère éthylène-acétate de vinyle saponifié. Le copolymère éthylène-acétate de vinyle saponifié à employer selon la présente invention est un copolymère ayant une teneur en éthylène de 20 à 60 % en moles, de préférence de 25 à 55 % en moles, le degré de saponification de son composant acétate de vinyle n'étant pas inférieur à 95 % en moles.

Avec une teneur en éthylène inférieure à 20 % en moles, la propriété d'imperméabilité à l'oxygène dans des conditions de forte humidité n'est pas aussi élevée qu'on le souhaiterait, tandis qu'une teneur en éthylène dépassant 60 % en moles conduit à des baisses de la propriété d'imperméabilité à

l'oxygène, de l'aptitude à l'impression et d'autres propriétés physiques. Lorsque le degré de saponification ou d'hydrolyse est inférieur à 95 % en moles, la propriété d'imperméabilité à l'oxygène et la résistance à l'humidité sont sacrifiées. Parmi ces copolymères saponifiés, ceux qui ont des indices de fluidité à chaud dans l'intervalle de 0,5 à 100 g/10 minutes sont particulièrement utiles. Avantageusement le MFI est choisi entre 10 et 30 (g / 10mm à 230°C sous 2,16 kg) tout en respectant le rapport avec le MFI du polypropylène.

Il est entendu que ce copolymère saponifié peut contenir de faibles proportions d'autres ingrédients comonomères, y compris des α -oléfines comme le propylène, l'isobutène, l' α -octène, l' α -dodécène, l' α -octadécène, etc..., des acides carboxyliques insaturés ou leurs sels, des esters alkyliques partiels, des esters alkyliques complets, des nitriles, des amides et des anhydrides desdits acides, et des acides sulfoniques insaturés ou leurs sels.

La perméabilité à l'oxygène des films de copolymères EVOH mesurée selon ASTM D 3985 s'exprime en cm^3 d'oxygène par m^2 pour 24 heures pour une différence de pression de 1 bar et une épaisseur de 25 μm . Par simplification on la désigne par O_2GTR dans la suite du texte.

O_2GTR varie proportionnellement avec l'inverse de l'épaisseur du film.

Un EVOH comprenant 38 % en mole de motifs éthylène à une O_2GTR de 0,72 pour 0 % RH et 3,1 pour 75 % RH.

Un EVOH comprenant 29 % en mole de motifs éthylène a une O_2GTR de 0,1 pour 0 % RH et 1,41 pour 75 % RH. Ces qualités sont produites industriellement et sont disponibles dans le commerce.

On utilise l'une ou l'autre de ces qualités en différentes épaisseurs selon la barrière demandée (nature du produit à conserver, durée de conservation...).

S'agissant de (A) c'est un polypropylène homo ou copolymère, le copolymère peut être de type bloc ou statistique. S'agissant des copolymères le copolymère peut être choisi parmi les α oléfines ayant jusqu' à 30 atomes de carbone. A titre d'exemples d' α oléfines on peut citer le 1-butène, le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-

1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-dodécène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène, le 1—eicocène, le 1-dococène, le 1-tétracocène, le 1-hexacocène, le 1—octacocène, et le 1-triacontène. Ces alpha-oléfinés peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux.

- 5 Le comonomère peut être aussi un diène. (A) peut être mélangé avec de l'EPR (abréviation de "Éthylène-Polypropylène-Rubber, élastomère éthylène-polypropylène) ou avec de l'EPDM (abréviation de Éthylène-Polypropylène-diène, élastomère éthylène-polypropylène-diène).

Avantageusement le polymère (A), qui peut être un mélange de
10 plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% en moles de propylène.

Avantageusement le MFI de (A) est compris entre 0,5 et 3 (en g/10mm à 230°C sous 2,16 kg) et de préférence 1 à 2,5 bien évidemment tout en respectant la condition du rapport de MFI avec l'EVOH.

- 15 Les MFI utilisés dans le rapport du MFI de l'EVOH au MFI du polypropylène sont mesurés dans les mêmes conditions de température et sous la même charge. Avantageusement la mesure est faite à 230°C sous une charge de 2,16 kg. Selon une forme avantageuse ce rapport est compris entre 5 et 25 et de préférence entre 8 et 15. Des valeurs au delà de 25 ou même
20 entre 30 et 40 sont possibles mais présentent peu d'intérêt parce que les compositions correspondantes à base d'EVOH ne sont pas toujours reproductibles.

Quant au compatibilisant (B) il s'agit de tout polymère permettant la dispersion du polypropylène dans l'EVOH. A titre d'exemple on peut citer les
25 polyoléfinés fonctionnalisés telles que le polyéthylène homo ou copolymère greffé par l'anhydride maléique, le polypropylène homo ou copolymère greffé par l'anhydride maléique, les élastomères EPR ou EPDM greffés par l'anhydride maléique. Avantageusement (B) est soit un polyéthylène portant des greffons polyamide soit un polypropylène portant des greffons polyamide.

- 30 S'agissant du polyéthylène portant des greffons polyamide il résulte de la réaction (i) d'un copolymère (B1) de l'éthylène et d'un monomère insaturé X greffé ou copolymérisé avec (ii) un polyamide (B2). On commence par préparer

(B1) qui est soit un copolymère de l'éthylène et d'un monomère insaturé X, soit un polyéthylène sur lequel on greffe un monomère insaturé X. X est tout monomère insaturé pouvant être copolymérisé avec l'éthylène ou greffé sur le polyéthylène et possédant une fonction pouvant réagir avec un polyamide.

5 Cette fonction peut être un acide carboxylique, un anhydride d'acide dicarboxylique, un epoxyde.....

A titre d'exemple de monomère X on peut citer l'acide (méth)acrylique, l'anhydride maléique,..... les epoxydes insaturés tels que le (méth)acrylate de glycidyle. On utilise avantageusement l'anhydride maléique.

10 S'agissant des polyéthylènes sur lesquels on vient greffer X on entend par polyéthylène des homo- ou copolymères.

A titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone, elles ont été citées plus haut et comprennent aussi le polypropylène,
- 15 - les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone, des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle,
- 20 - les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.

- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.

- le polyéthylène peut comprendre plusieurs comonomères.

25 Avantageusement le polyéthylène qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène, sa densité peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm³. Le MFI (indice de viscosité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 1 et 1000 g/10 min.

A titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer :

- 30 - le polyéthylène basse densité (LDPE)
- le polyéthylène haute densité (HDPE)
- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)

- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)

- le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur monosite

5 constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le

10 méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

- les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)

15 - les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)

- les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM

- les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%.

Le greffage est une opération connue en soi.

20 S'agissant des copolymères de l'éthylène et du monomère X c'est-à-dire ceux dans lesquels X n'est pas greffé il s'agit des copolymères de l'éthylène, de X et éventuellement d'un autre monomère pouvant être choisi parmi les comonomères qu' on a cité plus haut pour les copolymères de l'éthylène destinés à être greffés par X. On utilise avantageusement les

25 copolymères éthylène-anhydride maléique et éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Ces copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 1 et 50 (190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont déjà été décrits plus haut.

30 On entend par polyamide (B2) les produits de condensation :

- d'un ou plusieurs-aminoacides, - tels- les -acides -aminocaproïques, amino-7-heptanoïque, amino-11-undécanoïque et amino-12-dodécanoïque d'un

ou plusieurs lactames tels que le caprolactame, ϵ -benzothiolactame et lauryllactame ;

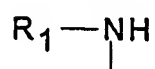
- d'un ou plusieurs sels ou mélanges de diamines telles l'hexaméthylène-diamine, la dodécaméthylènediamine, la métaxylylènediamine, le bis-p aminocyclohexylméthane et la triméthylhexaméthylène diamine avec des diacides tels que les acides isophtalique, téréphtalique, adipique, azélaïque, subérique, sébacique et dodécanedicarboxylique :

- ou des mélanges de plusieurs monomères ce qui conduit à des copolyamides.

- 10 On peut utiliser des mélanges de polyamides. On utilise avantageusement le PA 6, le PA-11, le PA 12, le copolyamide à motifs 6 et motifs 12 (PA-6/12), et le copolyamide à base de caprolactame, hexaméthylènediamine et acide adipique (PA-6/6.6).

- 15 (B2) est un polyamide ou un oligomère de polyamide. Des oligomères de polyamide sont décrits dans EP 342066.

Les polyamides (B2) peuvent être à terminaisons acides, amine ou monoamine. Pour que le polyamide ait une terminaison monoamine il suffit d'utiliser un limiteur de chaîne de formule



dans laquelle :

- 20 R_1 est l'hydrogène ou un groupement alkyle linéaire ou ramifié contenant jusqu'à 20 atomes de carbone,
 R_2 est un groupement ayant jusqu'à 20 atomes de carbone alkyle ou alcenyle linéaire ou ramifié, un radical cycloaliphatique saturé ou non, un radical aromatique ou une combinaison des précédents. Le limiteur peut être par
 25 exemple la laurylamine ou l'oleylamine.

Avantageusement (B2) est un PA-6, un PA-11 ou un PA-12. Selon une autre forme avantageuse de l'invention (B2) est un oligomère mono aminé de PA 6 de préférence de masse comprise entre 1000 et 3500.

- 30 La proportion de (B2) dans $B1 + B2$ en poids est avantageusement comprise entre 0,1 et 60 %.

La réaction de (B1) avec (B2) s'effectue de préférence à l'état fondu. On peut par exemple malaxer (B1) et (B2) dans une extrudeuse à une température généralement comprise entre 230 et 250°C. Le temps de séjour moyen de la matière fondue dans l'extrudeuse peut être compris entre 10
5 secondes et 3 minutes et de préférence entre 1 et 2 minutes.

S'agissant de (B), polypropylène portant des greffons polyamide, il résulte de la réaction (i) d'un homopolymère ou d'un copolymère (B3) du propylène comprenant un monomère insaturé X, greffé ou copolymérisé, avec
(ii) un polyamide (B2).

10 On commence par préparer (B3) qui est soit un copolymère du propylène et d'un monomère insaturé X, soit un polypropylène sur lequel on greffe un monomère insaturé X. X est tout monomère insaturé pouvant être copolymérisé avec le propylène ou greffé sur le polypropylène et possédant une
15 fonction pouvant réagir avec un polyamide. Cette fonction a été définie plus haut. S'agissant des polypropylènes greffés on peut greffer X sur des polypropylènes homo ou copolymères, tels que des copolymères éthylène propylène majoritaires en propylène (en moles). Le greffage est une opération connue en soi. S'agissant de (B3) dans lequel X est greffé on peut dans la
20 même extrudeuse d'abord greffer X dans les premières zones puis introduire quelques zones plus loin le produit (B2). (B2) a été défini plus haut.

La réaction entre (B3) et (B2) se fait dans les mêmes conditions que la réaction entre (B1) et (B2).

Avantageusement le rapport (en poids) entre (A) et (B) est compris entre 2 et 4.

25 Les mélanges de l'invention peuvent être préparés par mélange à l'état fondu dans des extrudeuses (mono ou bi vis), des malaxeurs BUSS, des mélangeurs BRABENDER et en général les dispositifs habituels de mélange des thermoplastiques.

Les compositions selon l'invention peuvent renfermer en outre au moins
30 un additif choisi parmi :

- les colorants ;
- les pigments ;

- les azurants ;
- les anti-oxydants ;
- les stabilisateurs UV.

L'invention concerne aussi les films constitués des compositions
5 précédentes, les structures multicouches comprenant un film ou une couche
constituées des compositions précédentes et les emballages comprenant ces
structures.

Selon un mode de réalisation, l'invention fournit un film comprenant au
moins une couche d'une composition selon l'invention et au moins une couche
10 adjacente de polypropylène. L'adhésion entre ces deux couches est bonne. Ce
film peut être préparé notamment par coextrusion.

Le polypropylène est un polypropylène homo- ou copolymère. A titre de
comonomères, on peut citer :

- les alpha oléfines, avantageusement celles ayant de 4 à 30 atomes de
15 carbone,
- les diènes,

Le polypropylène peut être aussi un copolymère à blocs polypropylène.

A titre d'exemple on peut citer

- le polypropylène homopolymère
- 20 - les mélanges de polypropylène et d'EPDM ou d'EPR pouvant contenir
en outre 1 à 20 % de polyéthylène.

Avantageusement le polypropylène qui peut être un mélange de
plusieurs polymères, comprend au moins 50 % et de préférence 75 % en moles
de propylène.

25 Le polypropylène présente par exemple un MFI entre 20 et 40 g / 10 min
(230°C 2,16 kg).

[Exemples]

30 On a utilisé les matières suivantes :

EVOH E copolymère éthylène - alcool vinylique à 38 % molaire
d'éthylène MFI 8 (210°C - 2,16 kg), température de

- fusion 183°C, température de cristallisation 160°C, T_g (température de transition vitreuse) 61°C.
- 5 EVOH D copolymère éthylène alcool vinylique à 29 % molaire d'éthylène, MFI 15 (230°C - 2,16 kg), température de fusion 188°C, température de cristallisation 163°C, T_g (température de transition vitreuse) 62°C.
- 10 EVOH DC copolymère éthylène alcool vinylique à 32 % molaire d'éthylène, MFI 6 (230°C - 2,16 kg), température de fusion 188°C, température de cristallisation 163°C, T_g (température de transition vitreuse) 62°C.
- PP 3020 GN 3 Polypropylène fourni par APPRYL®, copolymère statistique de point de fusion 148°C (10°C/ min) et MFI 1,8 (230°C - 2,16 kg).
- 15 PP 3010 GN 5 Polypropylène fourni par APPRYL®, copolymère bloc de point de fusion 163°C (10°C/ min) et MFI 1,4 (230°C - 2,16 kg).
- VESTOLEN P9000® Polypropylène fourni par HÜLS de MFI 2 (230°C - 2,16 kg).
- 20 MOPLÉN Polypropylène statistique à 3 % d'éthylène et de MFI 2 (230°C - 2,16 kg).
- COMP 1 Compatibilisant, copolymère éthylène polypropylène à 88 % en mole de polypropylène greffé par 1 % d'anhydride maleique puis condensé avec un oligomère de polyamide 6 monoaminé de masse 2500.
- 25 COMP 2 Compatibilisant, copolymère éthylène polypropylène à 88 % en mole de polypropylène greffé par 1 % d'anhydride maléique.

Les mélanges ont été effectués sur malaxeur BUSS® 15D.

30 Les résultats sont sur le tableau 1 ci dessous dans lequel les proportions sont en poids :

REVENDEICATIONS

- 1 Composition comprenant (en poids) :
- 5 - 55 à 99,5 parties de copolymère EVOH,
- 0,5 à 45 parties de polypropylène (A) et de compatibilisant (B),
les proportions de (A) et (B) étant telles que (A) / (B) est compris entre 1
et 5,
- le rapport du MFI de l'EVOH au MFI du polypropylène est plus
grand que 5, "MFI " désignant l'indice de fluidité à l'état fondu.
- 10 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle le MFI de (A)
est compris entre 0,5 et 3 (en g/10mm à 230°C sous 2,16 kg) .
- 3 Composition selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle le rapport
15 du MFI de l'EVOH au MFI du polypropylène est compris entre 5 et 25, les
MFI étant mesurés à 230°C sous une charge de 2,16 kg.
- 4 Composition selon la revendication 3 dans laquelle le rapport des
MFI est compris entre 8 et 15.
- 20 5 Composition selon l'une quelconque des revendications
précédentes dans laquelle le rapport en poids (A)/(B) est compris entre 2
et 4.
- 25 6 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5
dans laquelle (B) est un polyéthylène portant des greffons polyamide qui
résulte de la réaction (i) d'un copolymère (B1) de l'éthylène et d'un
monomère insaturé X greffé ou copolymérisé avec (ii) un polyamide (B2).
- 30 7 Composition selon la revendication 6 dans laquelle (B1) est choisi
parmi les copolymères éthylène-anhydride maléique et les copolymères
éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique, ces copolymères

comprennant de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique et de 0 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle.

5 8 Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 dans laquelle (B) est un polypropylène portant des greffons polyamide qui résulte de la réaction (i) d'un homopolymère ou d'un copolymère (B3) du propylène comprenant un monomère insaturé X, greffé ou copolymérisé, avec (ii) un polyamide (B2).

10 9 Composition selon la revendication 8 dans laquelle (B3) est un copolymère éthylène-propylène majoritaire en propylène, en moles, greffé par l'anhydride maléique.

15 10 Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 dans laquelle (B2) est choisi parmi le PA 6, le PA-11, le PA 12, le copolyamide à motifs 6 et motifs 12 (PA-6/12), et le copolyamide à base de caprolactame, hexaméthylènediamine et acide adipique (PA-6/6.6).

20 11 Composition selon l'une quelconque des revendications 6 à 9 dans laquelle (B2) est un oligomère mono aminé de PA 6.

12 Films constitués des compositions selon l'une quelconque des revendications précédentes.

25 13 Films selon la revendication 12 comprenant au moins une couche en polypropylène.

14 Structures multicouches comprenant un film selon la revendication 12 ou 13 et emballages comprenant ces structures.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demar nternationale No

PCT/FR 00/01939

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08L29/04 C08J5/18 B32B27/28 //(C08L29/04,23:12,51:08)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L C08J B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DATABASE CHEMABS 'en ligne! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN Database accession no. 125:35502 HCA XP002149894 abrégé & JP 08 059911 A (KURARAY CO, JAPAN) 5 mars 1996 (1996-03-05)	1-14
A	EP 0 440 557 A (ATOCHEM ELF SA) 7 août 1991 (1991-08-07) revendications; exemple 7 --- -/-	1-14



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

12 octobre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

30/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

DE LOS ARCOS, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dema Internationale No

PCT/FR 00/01939

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 440 559 A (ATOCHEM ELF SA) 7 août 1991 (1991-08-07) cité dans la demande * exemple comparatif 4 * revendications ---	1-14
A	EP 0 483 696 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND) 6 mai 1992 (1992-05-06) * exemple comparatif 4 * revendications ---	1-14
A	WO 96 10053 A (MINNESOTA MINING & MFG) 4 avril 1996 (1996-04-04) page 4, ligne 16 - ligne 24; revendications; exemples -----	1-14

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demo Internationale No

PCT/FR 00/01939

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 8059911	A	05-03-1996	AUCUN	
EP 0440557	A	07-08-1991	JP 2860127 B	24-02-1999
			JP 3227346 A	08-10-1991
			CA 2035569 A	02-08-1991
			FI 910463 A	02-08-1991
			US 5177138 A	05-01-1993
EP 0440559	A	07-08-1991	JP 2865353 B	08-03-1999
			JP 3227339 A	08-10-1991
			CA 2035570 A	02-08-1991
			FI 910465 A	02-08-1991
			US 5278229 A	11-01-1994
EP 0483696	A	06-05-1992	JP 2892487 B	17-05-1999
			JP 4164941 A	10-06-1992
			DE 69109052 D	24-05-1995
			DE 69109052 T	31-08-1995
			US 5278229 A	11-01-1994
WO 9610053	A	04-04-1996	US 5534351 A	09-07-1996
			AU 3331195 A	19-04-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No

PCT/FR 00/01939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L29/04 C08J5/18 B32B27/28 //(C08L29/04,23:12,51:08)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08J B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; retrieved from STN Database accession no. 125:35502 HCA XP002149894 abstract & JP 08 059911 A (KURARAY CO, JAPAN) 5 March 1996 (1996-03-05) ---	1-14
A	EP 0 440 557 A (ATOCHEM ELF SA) 7 August 1991 (1991-08-07) claims; example 7 --- -/--	1-14

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 2000

Date of mailing of the international search report

30/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

DE LOS ARCOS, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern 1al Application No

PCT/FR 00/01939

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 440 559 A (ATOCHM ELF SA) 7 August 1991 (1991-08-07) cited in the application * exemple comparatif 4 * claims ---	1-14
A	EP 0 483 696 A (NIPPON SYNTHETIC CHEM IND) 6 May 1992 (1992-05-06) * exemple comparatif 4 * claims ---	1-14
A	WO 96 10053 A (MINNESOTA MINING & MFG) 4 April 1996 (1996-04-04) page 4, line 16 - line 24; claims; examples -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01939

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 8059911	A	05-03-1996	NONE	
EP 0440557	A	07-08-1991	JP 2860127 B	24-02-1999
			JP 3227346 A	08-10-1991
			CA 2035569 A	02-08-1991
			FI 910463 A	02-08-1991
			US 5177138 A	05-01-1993
EP 0440559	A	07-08-1991	JP 2865353 B	08-03-1999
			JP 3227339 A	08-10-1991
			CA 2035570 A	02-08-1991
			FI 910465 A	02-08-1991
			US 5278229 A	11-01-1994
EP 0483696	A	06-05-1992	JP 2892487 B	17-05-1999
			JP 4164941 A	10-06-1992
			DE 69109052 D	24-05-1995
			DE 69109052 T	31-08-1995
			US 5278229 A	11-01-1994
WO 9610053	A	04-04-1996	US 5534351 A	09-07-1996
			AU 3331195 A	19-04-1996